

mgr inż. Iwona Pasiecznik, prof. dr hab. inż. Włodzimierz Szczepaniak,
dr inż. Michał Mańczak

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej

pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław

Institute of Environment Protection Engineering, Wrocław University of Technology

USUWANIE BORU Z ROZTWORÓW WODNYCH W OBECNOŚCI JONÓW FOSFORANOWYCH

BORON REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS IN PRESENCE OF PHOSPHATE IONS

Streszczenie

Przedstawiono wyniki laboratoryjnych testów usuwania boru z roztworów wodnych zawierających jony fosforanowe, przy użyciu dwuwarstwowych wodorotlenków magnezowo/glinowych (Mg/Al Double-Layered Hydroxide – DLH) otrzymanych metodą chlorkową i azotanowo-chlorkową. Badania prowadzono dla roztworów modelowych zawierających około 5 mgB/dm³. Ich wyniki wykazują, że obecność w roztworze jonów fosforanowych zmniejsza efektywność usuwania boru (skuteczność działania preparatu DLH).

Abstract

The results of laboratory tests on boron removal from aqueous solutions containing sulphate ions, using Magnesium/Aluminium Double-Layered Hydroxide (DLH) obtained in the chloride or nitrate – chloride method, were presented. Tests were performed with model solutions containing 5 mgB/dm³. Tests results showed that the presence of phosphate ions in solution decreased the efficiency of boron removal (performance efficiency of the DLH preparation).

1. WSTĘP

Bor jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie. Występuje we wszystkich elementach środowiska: od atmosfery, przez biosferę i hydrosferę, po litosferę [1]. Jest mikroelementem mającym istotny wpływ na rozwój roślin, zwierząt i ludzi, jednak w zbyt wysokich stężeniach może być szkodliwy.

Związki boru znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [13]. Są wykorzystywane przy produkcji szkła, porcelany, skóry, dywanów, kosmetyków, detergentów i konserwantów. Niektóre połączenia boru, ze względu na zdolność boru do pochłaniania neutronów, wykorzystywane są w elektrowniach

jądrowych. Te gałęzie przemysłu, w których stosuje się związki boru powodują, że połączenia boru są wprowadzone do środowiska w formie odpadów, zarówno stałych, jak i w formie związków boru odprowadzanych wraz ze ściekami przemysłowymi. Nieprawidłowe odprowadzanie ścieków przemysłowych i komunalnych może być przyczyną lokalnego skażenia gleb tym pierwiastkiem. Zawartość boru w glebach zalewanych takimi ściekami wzrasta nawet ponad 100-krotnie w stosunku do zawartości wyjściowej.

Bor można usunąć z wody z zastosowaniem różnych technologii, jednakże większość z proponowanych metod ma ograniczenia i może zostać zastosowana tylko warunkowo. Chemiczne strącanie może być stosowane do usuwania boru, ale wymaga dostosowywania pH roztworu do wysokiego poziomu ($\text{pH} > 9$), w wyniku czego obserwuje się duże zasolenie roztworu i powstawanie znacznej ilości osadu. Poza tym wysokie koszty substancji chemicznych i koszty usunięcia osadu oraz jego zagospodarowania powodują, że w wielu przypadkach niewskazane jest użycie tego procesu do usuwania boru [8, 15]. Węgiel aktywny, impregnowany węgiel aktywny i materiały ilaste, ze względu na pojemność sorpcyjną w stosunku do boru, okazały się mało skuteczne i nieopłacalne w zastosowaniu na dużą skalę [9, 11]. Ekstrakcja ciecz-ciecz oferuje możliwość rynkowego odzyskiwania wysokich stężeń boru ze ścieków przemysłowych, ale technika ta jest opłacalna wówczas, kiedy początkowe stężenie boru w roztworze wynosi co najmniej 3 g/dm^3 [4, 5]. Żywica jonowymienna Amberlite IRA 743 wykazuje bardzo dobrą wydajność wymiany jonu boranowego. Jednakże wysokie koszty układu i regeneracji ograniczają jej użycie [14, 16]. Odwrócona osmoza i elektrodializa mogą skutecznie usuwać bor, ale wymagają zwiększania pH roztworu na dopływie powyżej 9, co wywołuje wysoki potencjał z koloidalnym *scalingiem* i *foulingiem*, które ograniczają użycie tych technologii do usuwania boru ze ścieków [10]. Aby otrzymać stężenie boru w wodzie do picia na poziomie normowanym przez WHO ($0,5 \text{ mg/dm}^3$), wymagany jest wieloetapowy system odwróconej osmozy [3]. Różne trudności i ekonomiczne wady wyżej wymienionych procesów sprawiły, że skupiono się na nowych badaniach, prowadzących do znalezienia skutecznych i ekonomicznych metod usuwania boru. Elektrokoagulacja [6] i dwuwarstwowe wodorotlenki Mg/Al [7] są dwiema ostatnio przetestowanymi technologiami do usuwania boru. Dwuwarstwowe wodorotlenki Mg/Al mają wysoką pojemność usuwania boru i roją nadzieję na wysoką skuteczność usuwania tego pierwiastka z wód i ze ścieków. Dwuwarstwowe wodorotlenki Mg/Al mogą skutecznie usuwać bor z roztworów o stężeniach boru mniejszych od 50 mg/dm^3 , do wartości zalecanej przez WHO.

2. CEL, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Celem podjętych badań laboratoryjnych było określenie wpływu obecności jonów fosforanowych na skuteczność usuwania boru z roztworów wodnych za pomocą wodorotlenku magnezowo/glinowego otrzymanego z wykorzystaniem soli chlorkowych i azotanowo-chlorkowych.

Dwuwarstwowe wodorotlenki – DLH (*double layered hydroxide*) są rodzajem syntetycznych anionowych materiałów ilastych, których struktura jest przedstawiona za pomocą wzoru $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, gdzie zarówno dwuwartościowe $M(II)$ jak i trójwartościowe $M(III)$ kationy tworzą dodatnio naładowane warstwy. Warstwy te pozostają w równowadze z anionami A^{n-} znajdującymi się w uwodnionych obszarach międzywarstwowych. Usuwanie boru/boranów może nastąpić przez wymianę z anionami z warstwy uwodnionej lub kompleksowanie przez grupy hydroksylowe na powierzchni warstw DLH.

Badania przeprowadzono na roztworze modelowym (woda destylowana + kwas borowy) zawierającym około 5,0 mgB/dm³ i jony fosforanowe w stężeniach od 3,26 do 4390 mgPO₄³⁻/dm³. Do roztworu dozowano DLH/NO₃-Cl i DLH/Cl w dawce 10 g/dm³ roztworu. Roztwór 1 godzinę mieszano i w przesączonej cieczy nadosadowej oznaczono stężenia boru, magnezu, glinu i jonów fosforanowych. Jony fosforanowe dawkowano do roztworu modelowego w postaci KH₂PO₄.

2.1. Preparatyka DLH/NO₃-Cl

Azotanowo-chlorkowa wersja dwuwarstwowego wodorotlenku magnezowo/glinowego (Mg/Al DLH/NO₃-Cl) została przygotowana wg metodyki opisanej w literaturze [7], z wykorzystaniem azotanu(V) magnezu oraz chlorku glinu i wodorotlenku sodu. 140 cm³ roztworu zawierającego 0,2 mola Mg(NO₃)₂•6H₂O i 0,1 mola AlCl₃•6H₂O zostało powoli, przy jednoczesnym mieszaniu, równomiernie wprowadzone w ciągu 1 godziny do 300 cm³ 2M (mol/dm³) NaOH. Podczas tego procesu temperatura reakcji wynosiła 45 ± 3 °C. Po reakcji gęste zawiesiny zostały podgrzane do 85 ± 3 °C i utrzymywane w tej temperaturze przez 2 godziny. Osad został następnie odwirowany przez 5 minut przy 3500 obr./min. Uzyskany w ten sposób materiał był wygrzewany przez 2 godziny w temperaturze 450 °C, a następnie roztarty do proszku o granulacji ziaren poniżej 0,5 mm, stosowanego dalej w badaniach sorpcyjnych.

2.2. Preparatyka DLH/Cl

Chlorkowa wersja dwuwarstwowego wodorotlenku magnezowo/glinowego (Mg/Al DLH/Cl) została przygotowana identycznie jak opisywana w literaturze [7] odmiana azotanowa, z wykorzystaniem w tym przypadku chlorku magnezu w miejsce azotanu(V) magnezu oraz chlorku glinu i wodorotlenku sodu.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki badań nad usuwaniem boru z wykorzystaniem DLH/NO₃-Cl i DLH/Cl, z roztworu modelowego zawierającego jony fosforanowe, przedstawiono

w tabeli 1 i w tabeli. 2. Naturalne pH, tj. właściwe dla roztworu modelowego pozostającego w równowadze z dodanym preparatem wynosiło 10,60 dla DLH/NO₃-Cl i 10,06 dla preparatu DLH/Cl.

Preparat DLH/Cl

W roztworze, który nie zawierał jonów fosforanowych tylko jony boranowe (4,82 mgB/dm³), wodorotlenek magnezowo/glinowy DLH/Cl w dawce 10 g/dm³ usunął bor do poziomu 1,01 mgB/dm³. Pozostałe wyniki przeprowadzonych badań – prób usuwania boru z roztworu modelowego zawierającego jony fosforanowe, przedstawiono w tabeli 1.

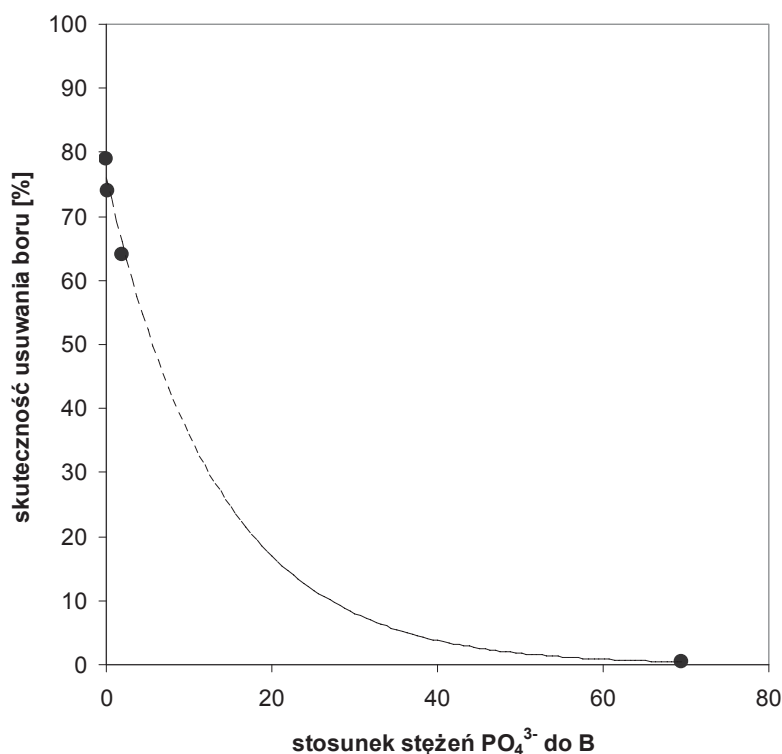
Tab. 1. Wpływ jonów fosforanowych na usuwanie boru z roztworów wodnych zawierających 4,82 mgB/dm³ z wykorzystaniem DLH/Cl w dawce 10 g/dm³

	Oznaczenia	Jednostka	Roztwory zawierające 4,82 mgB/dm ³ i różne stężenia jonów fosforanowych				
	Zawartość jonów fosforanowych	mgPO ₄ ³⁻ /dm ³	0	3,26	27,74	1028	4392
	Początkowe pH roztworu	–	–	7,43	6,7	4,99	4,73
	pH po dodaniu DLH/Cl	–	–	9,8	9,87	6,92	6,09
	pH wyregulowane za pomocą NaOH	–	–	10,07	10,05	10,06	10,01
Równowagowe stężenia w cieczy nadosadowej po procesie	B	mg/dm ³	1,01	1,25	1,73	4,73	n.o.*
	PO ₄ ³⁻	mgPO ₄ ³⁻ /dm ³	–	0,16	0,258	407	3095
	Cl ⁻	mg/dm ³	–	3000	2900	3000	2800
	Mg	mg/dm ³	–	4,58	6,12	0,08	0,01
	Al	mg/dm ³	–	0,118	0,100	2,48	39,75
	Skuteczność usuwania boru	%	79	74,07	63,98	1,87	–
	Skuteczność usuwania jonów fosforanowych	%	–	95,09	99,07	60,41	29,53

* – próba została zniszczona w trakcie analizy

Uzyskane wyniki pokazują, że jony fosforanowe obecne w roztworze mają wpływ na usuwanie boru. Przy stosunku stężeń PO₄³⁻ do B około 70, skuteczność usuwania boru spadła do zera (rys. 1). Zależność skuteczności usuwania boru

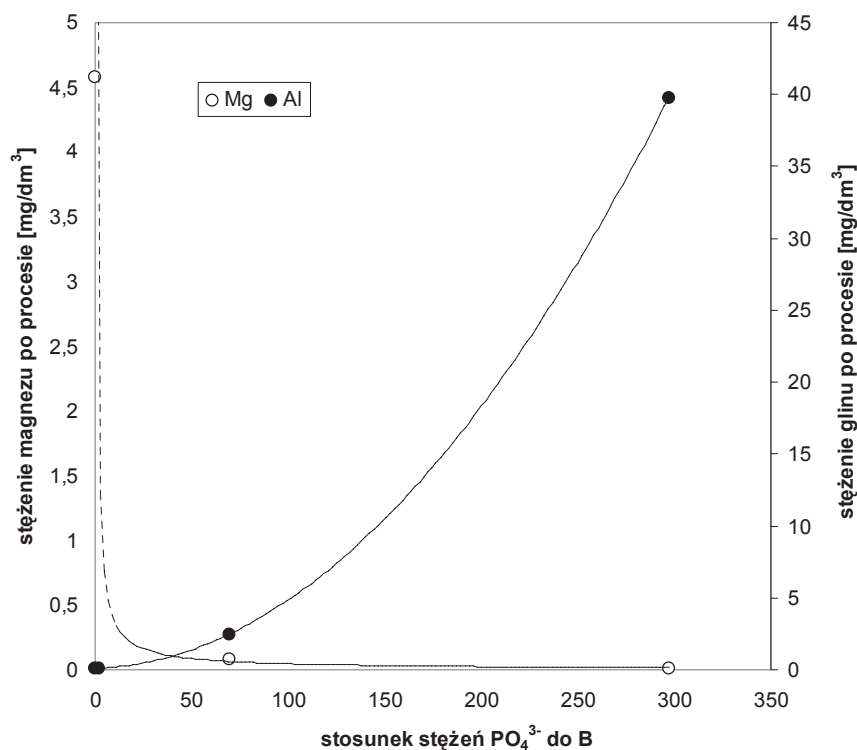
od stosunku stężeń jonów fosforanowych do jonów boranowych miała charakter wykładniczy. Im większy był stosunek stężenia $\text{PO}_4^{3-}/\text{B}$, tym mniejsza była skuteczność usuwania boru. Obecność jonów fosforanowych w roztworach rzeczywistych stanowiłaby zatem konkurencję w usuwaniu jonów boranowych. Poza zdolnością do usuwania jonów boranowych i fosforanowych, ważną kwestią były ilości magnezu i glinu wmywanych do roztworu. Wraz ze wzrostem stężenia jonów fosforanowych gwałtownie spadała ilość magnezu wprowadzanego do roztworu (rys. 2) i przy stosunku PO_4^{3-} do B na poziomie 70, obserwowano zanik wmywania tego pierwiastka z DLH/Cl, co mogło być wynikiem przechodzenia magnezu w formę słabo rozpuszczalnych fosforanów. Odwrotną tendencję zauważono, jeżeli chodzi o wprowadzanie glinu do roztworu. Tutaj stężenie jonów Al^{3+} zwiększało się wraz ze wzrostem stężenia jonów fosforanowych w roztworze. Jak widać w tabeli 1 stosowanie nie odmywanego preparatu DLH/Cl wiązało się z wprowadzaniem do roztworu dużych ilości chlorków, co jest niekorzystne (ale wynika ze sposobu przygotowania preparatu).



Rys. 1. Wpływ jonów fosforanowych na usuwanie boru z roztworów wodnych, z wykorzystaniem preparatu DLH/Cl

Preparat DLH/Cl miał dużą zdolność usuwania jonów fosforanowych, co mogło być związane z tworzeniem się fosforanu magnezu. Przy stężeniach jonów

fosforanowych w roztworze mniejszych od $30 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ następowało prawie 100% usuwanie tych jonów z roztworu. W tych samych warunkach obserwowano jednocześnie zmniejszenie skuteczności usuwania jonów boranowych. Przy stosunku stężeń jonów PO_4^{3-} do B równym 70, obserwowano brak usunięcia pozostałych jonów fosforanowych i całkowite blokowanie usuwania jonów boranowych. Zależność opisującą wpływ stosunku stężeń jonów fosforanowych do boru na skuteczność usuwania boru, przedstawiono na rysunku 1. Należy zaznaczyć, że krzywa ma charakter wyłącznie ilustracyjny.



Rys. 2. Uwalnianie z preparatu DLH/Cl magnezu i glinu do roztworu podczas usuwania boru, w zależności od ilości jonów fosforanowych w roztworze.

Preparat DLH/ NO_3 -Cl

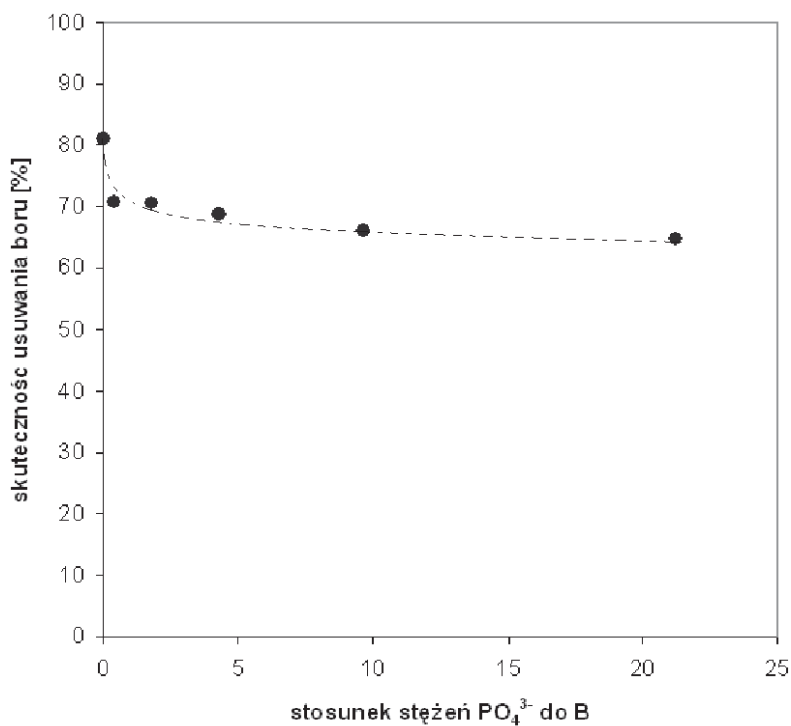
Do roztworu modelowego ($5,18 \text{ mgB}/\text{dm}^3$) zawierającego jony fosforanowe w stężeniach od $1,94$ do $110,6 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ dodawano dwuwarstwowy wodorotlenek magnezowo-glinowy otrzymany metodą azotanowo-chlorkową. Z roztworu nie zawierającego jonów fosforanowych, DLH/ NO_3 -Cl w dawce $10 \text{ g}/\text{dm}^3$ usunął bor do poziomu $0,99 \text{ mgB}/\text{dm}^3$. Pozostałe wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Wpływ jonów fosforanowych na usuwanie boru z roztworów wodnych zawierających 5,18 mgB/dm³ z wykorzystaniem DLH/NO₃-Cl w dawce 10 g/dm³

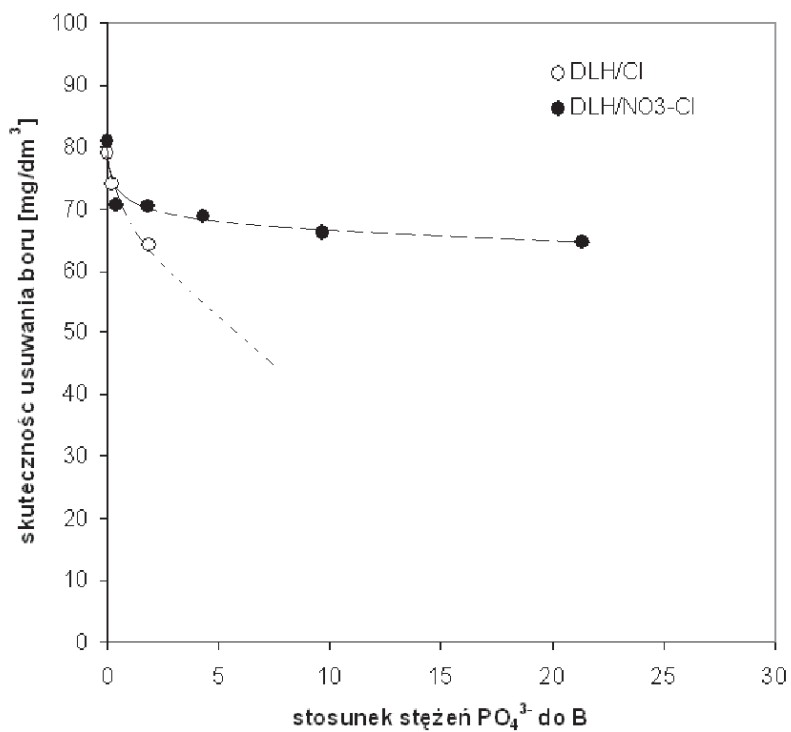
	Oznaczenia	Jednostka	Roztwory zawierające 5,18 mgB/dm ³ i różne stężenia jonów fosforanowych					
	Zawartość jonów Fosforanowych	mgPO ₄ ³⁻ /dm ³	0	1,94	9,28	22,26	50,2	110,6
	Początkowe pH roztworu	–	–	5,58	4,81	4,78	4,74	4,85
	pH po dodaniu DLH/NO ₃ -Cl	–	–	9,94	10,01	10,18	10,12	8,31
	pH po procesie	–	–	10,83	10,79	10,79	10,74	10,64
Równowagowe stężenia w cieczy nadosadowej po procesie	B	mg/dm ³	0,99	1,52	1,53	1,62	1,76	1,83
	PO ₄ ³⁻	mgPO ₄ ³⁻ /dm ³	–	0,08	0,14	0,36	4,1	14,1
	Mg	mg/dm ³	26,0	21,1	22,5	23,8	25,2	10,01
	Al	mg/dm ³	0,241	0,081	0,097	0,172	0,24	0,411
	Skuteczność usuwania boru	%	80,89	70,66	70,46	68,73	66,02	64,67
	Skuteczność usuwania jonów fosforanowych	%	–	95,88	98,49	98,38	91,83	87,25

Jony fosforanowe obecne w roztworze nie miały znaczącego wpływu na usuwanie boru, jeżeli stosowano preparat DLH/NO₃-Cl (dla przyjętego zakresu stężeń). Przy stosunku stężeń PO₄³⁻ do B około 20, skuteczność usuwania boru spadła o 15 %. Zależność skuteczności usuwania boru od stosunku stężeń jonów fosforanowych do jonów boranowych przedstawiono na rysunku 3. W porównaniu do zastosowanego preparatu DLH/Cl, zauważono znaczącą różnicę (rys. 4). Już przy stosunku stężeń jonów PO₄³⁻ do B na poziomie 5, skuteczność usuwania boru z zastosowaniem DLH/Cl zmniejszała się o około 30%, a przy DLH/NO₃-Cl tylko o 10% (rys. 4).

Zależność wymywania jonów magnezu i glinu z preparatu DLH/NO₃-Cl od stosunku stężeń jonów PO₄³⁻ do B była podobna do zależności uzyskanej przy zastosowaniu preparatu DLH/Cl. Wraz ze wzrostem stężenia jonów fosforanowych początkowo minimalnie zwiększała się ilość magnezu wprowadzanego do roztworu, a przy stosunku stężeń jonów około 20 obserwowano gwałtowny spadek wprowadzanego do roztworu magnezu – rys. 5. Powiązać to można ze zdolnością preparatu do usuwania z roztworu także jonów fosforanowych (tab. 2).

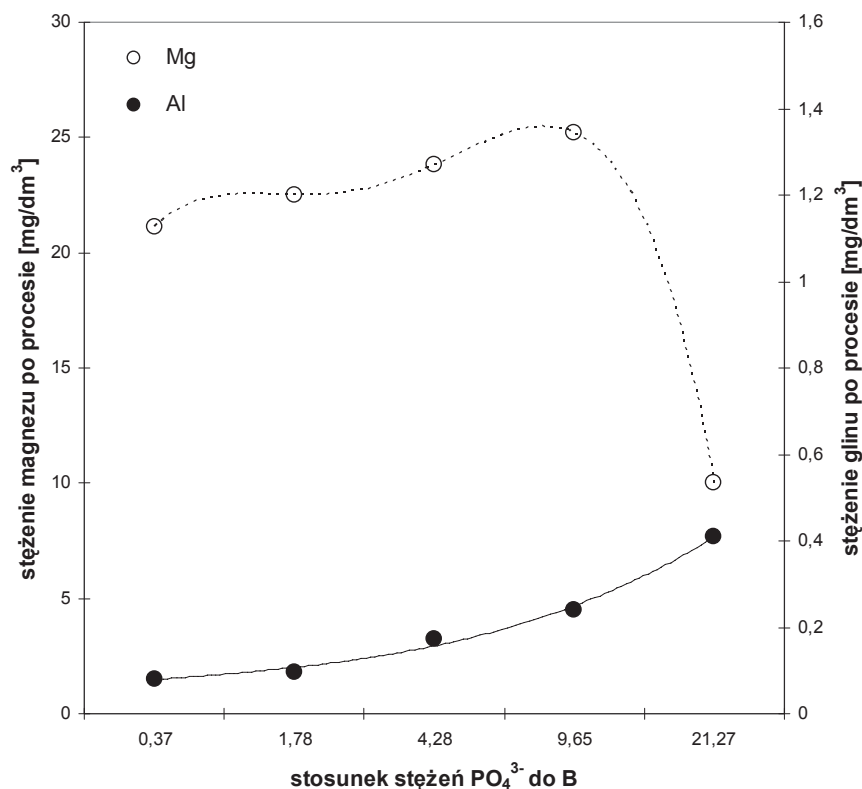


Rys. 3. Wpływ jonów fosforanowych na usuwanie boru z roztworów wodnych, z wykorzystaniem preparatu DLH/ NO_3 -Cl



Rys. 4. Porównanie wpływu jonów fosforanowych na usuwanie boru z roztworów wodnych przy zastosowaniu preparatów DLH/Cl i DLH/ NO_3 -Cl

W przypadku jonów glinu zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia jonów fosforanowych nieznacznie wzrasta ilość glinu wprowadzanego do roztworu (rys. 5).



Rys. 5. Uwalnianie z preparatu DLH/ NO_3 -Cl magnezu i glinu do roztworu podczas usuwania boru, w zależności od ilości jonów fosforanowych w roztworze

Preparat DLH/ NO_3 -Cl, podobnie do preparatu DLH/Cl, posiadał dużą zdolność do usuwania jonów fosforanowych, jednak zmniejszanie stężenia jonów fosforanowych w roztworze mogło być związane również z tworzeniem się odrębnej fazy fosforanu magnezu. Jony fosforanowe przy stężeniach mniejszych od $100 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ były usuwane z roztworu ze skutecznością powyżej 90%.

Obecność w roztworze jonów fosforanowych ma wpływ na proces usuwania boru. Zagadnienie to jest bardzo ważne, ponieważ w praktyce mamy do czynienia z roztworami rzeczywistymi o bardzo różnym składzie, a omówione wyżej badania pozwoliły określić, w jakim stopniu jony PO_4^{3-} są w stanie ograniczać usuwanie boru przez preparaty typu DLH.

4. WNIOSKI

Obecność jonów fosforanowych w roztworach ogrywa znaczącą rolę w procesach usuwania boru z wykorzystaniem dwuwarstwowych wodorotlenków manganowo/glinowych.

Jony fosforanowe mają pierwszeństwo przed jonami boranowymi w przyłączaniu się do struktury dwuwarstwowych wodorotlenków magnezowo/glinowych (w roztworach o podobnych stężeniach niewielkie), co skutkuje gorszym usuwaniem boru z roztworów wodnych.

Przy zastosowaniu preparatu DLH/Cl widoczny jest dużo większy wpływ jonów fosforanowych na proces usuwania boru niż w przypadku preparatu DLH/NO₃-Cl. Wskazuje to, że preparat, który posiada w swojej strukturze 2 grupy jonowe (azotanową i chlorkową), jest mniej „wrażliwy” na obecność innych jonów w roztworze niż ten, którego grupą podstawową są jedynie chlorki.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Bolański A.: Geochemia i surowce mineralne. Wydawnictwo geologiczne-Warszawa 1974.
- [2] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [3] Fukunaga K., Matsukata M., Ueyama K., Kimura S.: Reduction of Boron Concentration in Water Produced by a Reverse Osmosis Sea Water Desalination Unit. *Membrane* 1997, 22 (4), 211.
- [4] Garrett D.E., Weck F.J., Marsh A.J., Foste H.R.: Boron Extractants. U.S. Patent 3,111,383, November 19, 1963.
- [5] Grinstead R.R.: Removal of Boron and Calcium Magnesium Chloride Brines by Solvent Extraction. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. DeVel.* 1972, 11, 454.
- [6] Jiang J.Q., Graham N., Andre C., Kelsall G.H., Brandon N.: Laboratory Study of Electro-Coagulation-Flotation for Water Treatment. *Water Res.* 2002, 36, 4064.
- [7] Jiang J.Q., Xu Y., Simon J., Quill K., Shettle K.: Laboratory Study of Boron Removal by Mg/Al Double-Layered Hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 4577.
- [8] Kern R. and Gast R.G.: pH – dependent boron adsorption by Montmorillonite hydroxi aluminum com – plexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47 (1983) 1116-1121.
- [9] Kluczka J., Ciba J., Trojanowska J., Zolotajkin M., Turek M., Dydo P.: Removal of Boron Dissolved in Water. *EnViron. Prog.* 2007, 26(1), 71.
- [10] Pastor M.R., Ruiz A.F., Chillo'n M.F., Rico D. P.: Influence of pH in the Elimination of Boron by Means of Reverse Osmosis. *Desalination* 2001, 140, 145.
- [11] Rajakovic L.V., Ristic M.D.: Sorption of Boric Acid and Borax by Activated Carbon Impregnated with Various Compounds. *Carbon* 1996, 34 (6), 769.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2006 r. Nr 137, poz. 984).
- [13] Schubert D.: Borates In industrial use. *Struct Bonding* 105/2003 : str. 1 ÷ 40.
- [14] Simonnot M.O., Castel C., Nicolai M., Rosin C., Sardin M., Jauffret H.: Boron Removal from Drinking Water with a Boron Selective Resin: Is the Treatment Really Selective? *Water Res.* 2000, 34 (1), 109.
- [15] Sims J.R. and Bingham F.T.: Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: II. Sesquioxides, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32 (1968) 364-369.
- [16] Xiao Y., Liao B.Y., Liu W.G., Xiao Y., Swihart G.H.: Ion Exchange Extraction of Boron from Aqueous Fluids by Amberlite IRA 743 Resin. *Chin. J. Chem.* 2003, 21, 1073.